

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202391782** (13) **A1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки  
2023.08.03(51) Int. Cl. *C07C 319/08* (2006.01)  
*C07C 319/28* (2006.01)  
*C07C 321/04* (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2021.12.16(54) **СПОСОБ СУШКИ МЕТИЛМЕРКАПТАНА ПУТЕМ АЗЕОТРОПНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ**

(31) FR2013436

(72) Изобретатель:

(32) 2020.12.17

**Фреми Жорж, Раймон Жан-Мишель  
(FR)**

(33) FR

(86) PCT/FR2021/052364

(74) Представитель:

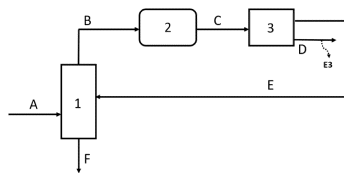
(87) WO 2022/129801 2022.06.23

**Медведев В.Н. (RU)**

(71) Заявитель:

**АРКЕМА ФРАНС (FR)**

(57) Изобретение относится к способу сушки метилмеркаптана, в частности путем азеотропной дистиляции, включающему следующие стадии: 1) введение потока (A), содержащего метилмеркаптан и воду, в дистиляционную колонну (1); 2) дистиляция указанного потока (A) в указанной колонне (1); 3) извлечение дистилята (B) в газообразном состоянии, предпочтительно в голове колонны; 4) конденсация дистилята (B), предпочтительно в конденсаторе (2), с получением конденсата (C) в жидком состоянии; 5) разделение, предпочтительно с использованием декантатора (3), указанного конденсата (C) с получением двух отдельных жидких фаз: водной фазы (D) и органической фазы (E), содержащей метилмеркаптан; 6) факультативно, введение всей или части органической фазы (E) в дистиляционную колонну (1) в качестве флегмы и 7) извлечение потока (F), содержащего высушенный метилмеркаптан, предпочтительно внизу колонны (1). Настоящее изобретение относится также к способам получения метилмеркаптана, включающим указанный способ сушки.

**A1****202391782****202391782****A1**

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-578476EA/042

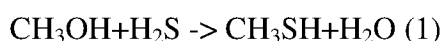
### СПОСОБ СУШКИ МЕТИЛМЕРКАПТАНА ПУТЕМ АЗЕОТРОПНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

#### Описание

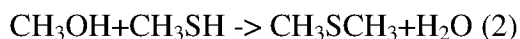
Настоящее изобретение относится к способу сушки метилмеркаптана, в частности, путем азеотропной дистилляции. Настоящее изобретение относится также к способам получения метилмеркаптана, включающим указанный способ сушки.

Меркаптаны представляют большой промышленный интерес и в настоящее время очень широко используются в химической промышленности, в частности, в качестве сырья для синтеза более сложных органических молекул. Например, метилмеркаптан ( $\text{CH}_3\text{SH}$  или  $\text{MeSH}$ ) используется, среди прочего, в качестве сырья в синтезе метионина - незаменимой аминокислоты для корма для животных. Метилмеркаптан используется также в синтезе диалкилдисульфидов, в частности, в синтезе диметилдисульфида (DMDS) - добавки для сульфирования катализаторов гидроочистки нефтяных фракций.

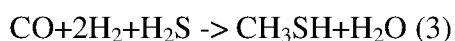
Промышленный синтез метилмеркаптана обычно осуществляется двумя известными путями. В первом, называемом метанольным путем, метилмеркаптан получается из метанола и сероводорода в соответствии со следующей реакцией (1):



В этом способе побочная реакция приводит к образованию диметилсульфида, в соответствии со следующей реакцией (2):



Второй путь, называемый способом с оксидом углерода, позволяет получить метилмеркаптан из оксида углерода, водорода, сероводорода и/или серы, например, в соответствии со следующими реакциями (3) и (4):



Как следует из приведенных выше реакций, синтез метилмеркаптана сопровождается образованием воды независимо от используемого пути. Таким образом, затем необходимо отделить метилмеркаптан от воды. Однако вода немного растворяется в метилмеркаптани. Поэтому в полученном продукте всегда остается некоторый остаток, который необходимо удалить в максимально возможной степени.

Действительно, имеются промышленные применения, для которых желательно очень низкое содержание остаточной воды в метилмеркаптани. Например, при синтезе диметилдисульфида путем окисления серой метилмеркаптана вода может сделать катализаторы этой реакции менее активными.

Кроме того, при высоком содержании остаточной воды в метилмеркаптани (в частности, порядка нескольких тысяч ppm) и при температуре ниже примерно  $16^\circ\text{C}$  часть воды может десольбилизоваться, декантироваться и способствовать образованию твердых гидратов метилмеркаптана. Эти твердые остатки могут привести к риску

засорения оборудования, что приведет к серьезным проблемам безопасности установок и транспортировки.

Чтобы избежать этих рисков, сушку метилмеркаптана обычно проводят путем адсорбции воды на молекулярных ситах. Однако этот метод имеет много недостатков.

Например, регенерация молекулярных сит проводится при повышенных температурах и ведет к образованию нежелательных побочных продуктов, таких как диметилсульфид.

Кроме того, когда метилмеркаптан образуется из метанола, следы метанола в подлежащем сушке метилмеркаптани могут резко снизить водопоглощающую способность молекулярных сит. Это требует более частой регенерации, что повышает производственные затраты и усиливает образование нежелательных побочных продуктов.

Таким образом, существует потребность в метилмеркаптани с низким содержанием воды, предпочтительно с как можно более низким содержанием воды.

Существует также потребность в эффективном способе сушки метилмеркаптана, который позволяет избежать всех или части недостатков известных способов сушки.

Одной целью настоящего изобретения является предложить способ сушки метилмеркаптана, который позволяет получить метилмеркаптан с низким содержанием воды, предпочтительно с содержанием воды меньше или равным 1500 ppm.

Другой целью настоящего изобретения является разработать способ, позволяющий устранить все или часть недостатков способов сушки, применяемых до сих пор, в частности, использующих молекулярные сита.

Целью настоящего изобретения также является разработать способ, условия сушки в котором являются контролируемыми и/или не меняются во времени.

Целью настоящего изобретения является разработать способ получения метилмеркаптана, который позволяет получать метилмеркаптан с низким содержанием воды, предпочтительно с содержанием воды, меньшим или равным 1500 ppm.

Целью настоящего изобретения является разработка интегрированного способа получения метилмеркаптана, который является более безопасным для окружающей среды и более экономичным.

Настоящее изобретение достигает всех или части вышеуказанных целей.

Метилмеркаптан и вода могут образовывать азеотропную смесь, предпочтительно гетероазеотроп. Под "азеотропной смесью" понимается, в частности, жидкая смесь, которая кипит с сохранением фиксированного состава (паровая фаза имеет тот же состав, что и жидкая фаза). Предпочтительно, метилмеркаптан и вода образуют азеотропную смесь при абсолютном давлении от 0,05 до 75 бар, предпочтительно от 1 до 30 бар, более предпочтительно от 5 до 15 бар.

Итак, авторы настоящего изобретения обнаружили, что дистилляция, предпочтительно азеотропная, позволяет осуществить сушку метилмеркаптана.

Неожиданно оказалось, что способ согласно изобретению действительно позволяет эффективно высушить метилмеркаптан. В частности, предлагаемый изобретением способ

сушки позволяет получить метилмеркаптан, содержащий от 0 до 1500 ppm воды.

В отличие от молекулярных сит, способ сушки согласно изобретению позволяет также сохранять условия сушки, которые не меняются во времени и которые легко контролируются в зависимости от рабочих условий, в частности, условий по температуре и давлению. В частности, благодаря способу сушки согласно изобретению можно контролировать и/или выбирать содержание воды в получаемом метилмеркаптани.

Кроме того, указанный способ сушки позволяет избежать циклов регенерации молекулярных сит и, таким образом, избежать дополнительного образования диметилсульфида (DMS), являющегося нежелательным побочным продуктом (иногда сжигаемым как отходы).

Предлагаемый изобретением способ сушки прост в реализации и может быть адаптирован к любой установке для производства метилмеркаптана, в частности, метанольным путем или с использованием оксида углерода. Таким образом, можно получить интегрированный процесс производства метилмеркаптана, который является более щадящим для окружающей среды и более экономичным.

Согласно настоящему изобретению, единицы ppm (partie par million, частей на миллион) относятся к весовой доле.

Согласно настоящему изобретению, интервале "от X до X" включает описанные границы.

Под "сушкой" понимается удаление воды.

В частности, под "высушенным метилмеркаптаном" понимается метилмеркаптан, полученный способом сушки согласно изобретению. Поток (F), определяемый ниже, может содержать и даже состоять из указанного высушенного метилмеркаптана.

В частности, под "высушенным метилмеркаптаном" понимается метилмеркаптан, содержащий от 0 до 1500 ppm, предпочтительно от 0 до 1000 ppm, например, от 10 до 800 ppm, более предпочтительно от 40 до 800 ppm воды, от общего веса метилмеркаптана и воды.

Под "высушенным метилмеркаптаном" может также пониматься состав, содержащий метилмеркаптан и от 0 до 1500 ppm, предпочтительно от 0 до 1000 ppm, например, от 10 до 800 ppm, более предпочтительно от 40 до 800 ppm воды, от общего веса метилмеркаптана и воды.

Указанный высушенный метилмеркаптан может также включать (необязательно) следы метанола,  $H_2S$  и серосодержащих побочных продуктов. Под "следами" соединения понимается количество в интервале от 0 до 1000 ppm. В частности, серосодержащие побочные продукты представляют собой диметилсульфид и диметилдисульфид.

Высушенный метилмеркаптан может находиться в жидком или газообразном состоянии, предпочтительно в жидком состоянии.

Термин "стадия очистки метилмеркаптана" означает, в частности, стадию, позволяющую получить поток, обогащенный метилмеркаптаном. Под "поток, обогащенный метилмеркаптаном", понимается, в частности, поток с весовым процентным

содержанием метилмеркаптана (по отношению к общему весу указанного потока) выше, чем весовое процентное содержание метилмеркаптана по отношению к общему весу указанного потока до указанной стадии очистки.

### Способ сушки метилмеркаптана

Настоящее изобретение относится к способу сушки метилмеркаптана, включающему следующие стадии:

- 1) введение потока (А), содержащего метилмеркаптан и воду, в дистилляционную колонну (1);
- 2) дистилляция указанного потока (А) в указанной колонне (1);
- 3) извлечение дистиллята (В) в газообразном состоянии, предпочтительно в голове колонны;
- 4) конденсация дистиллята (В), предпочтительно в конденсаторе (2), с получением конденсата (С) в жидком состоянии;
- 5) разделение, предпочтительно с использованием декантатора (3), указанного конденсата (С) с получением двух отдельных жидких фаз:
  - водной фазы (D) и
  - органической фазы (E), содержащей метилмеркаптан;
- 6) факультативно, введение всей или части органической фазы (E) в дистилляционную колонну (1) в качестве флегмы и
- 7) извлечение потока (F), содержащего высушенный метилмеркаптан, предпочтительно внизу колонны (1).

Поток (F) соответствует, в частности, высушенному метилмеркаптану, как он определен выше. Его извлекают из дистилляционной колонны, предпочтительно внизу дистилляционной колонны.

Дистилляцию на стадии 2) можно проводить при абсолютном давлении от 0,05 до 75 бар, предпочтительно от 1 до 30 бар, более предпочтительно от 5 до 15 бар, например, при примерно 10, 11, 12, 13, 14 или 15 барах.

Дистилляцию на стадии 2) можно проводить при температуре от 20°C до 200°C, предпочтительно от 60°C до 100°C, более предпочтительно от 65°C до 95°C, например, от 70°C до 90°C. Предпочтительно, дистилляцию на стадии 2) можно проводить при температуре от 40°C до 200°C, предпочтительно от 80°C до 100°C внизу колонны и от 20°C до 100°C, предпочтительно от 60°C до 80°C в голове колонны.

Особенно предпочтительно проводить дистилляцию на стадии 2) при абсолютном давлении от 5 до 15 бар и при температуре от 60°C до 100°C. В частности, дистилляция на стадии 2) проводится при абсолютном давлении от 5 до 15 бар и при температуре от 70°C до 90°C. В частности, дистилляция на стадии 2) является азеотропной дистилляцией.

Дистилляция на стадия 2) может быть реализована в любом известном типе дистилляционных колонн. Это может быть тарельчатая колонна (например, с колпачковыми тарелками, клапанными тарелками или перфорированными тарелками) или насадочная колонна (например, с неупорядоченной или структурированной насадкой).

Дистилляцию на стадии 2) можно проводить в тарельчатой колонне, предпочтительно содержащей от 5 до 50 тарелок, более предпочтительно от 10 до 40 тарелок, например, от 25 до 30 тарелок. Дистилляцию на стадии 2) можно также осуществить в колонне с разделительной стенкой (называемой DWC по-английски, от Divided Wall Column). Стенка может быть стационарной или подвижной, например, со структурированной или неупорядоченной насадкой.

Поток (А) предпочтительно находится в жидком или газообразном состоянии.

Предпочтительно, поток (А) содержит или даже состоит из метилмеркаптана, воды и, возможно, следовых количеств метанола,  $H_2S$  и серосодержащих побочных продуктов.

Поток (А) может содержать по меньшей мере 90 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 95 вес.%, более предпочтительно по меньшей мере 98 вес.%, например, по меньшей мере 99 вес.% метилмеркаптана, от общего веса метилмеркаптана и воды.

Поток (А) может содержать по меньшей мере 0,15 вес.% воды, предпочтительно по меньшей мере строго больше 0,15 вес.% воды, от общего веса воды и метилмеркаптана. Поток (А) может содержать не более 30%, предпочтительно не более 10 вес.% воды, от общего веса метилмеркаптана и воды. Поток (А) может содержать от 0,15 вес.%, предпочтительно строго больше 0,15 вес.%, и до 30 вес.% воды от общего веса метилмеркаптана и воды.

Поток (А) может содержать от 0,15 вес.%, предпочтительно строго больше 0,15 вес.% и до 10 вес.% воды от общего веса метилмеркаптана и воды.

Предпочтительно, поток (А) содержит от 0,15 вес.%, предпочтительно строго больше 0,15 вес.% и до 5 вес.% воды от общего веса метилмеркаптана и воды.

Например, поток (А) содержит от 0,15 вес.%, предпочтительно строго больше 0,15 вес.% и до 2 вес.%, например, от 0,15 до 1,5 вес.% или от 0,15 до 1 вес.% воды, от общего веса метилмеркаптана и воды, при этом остальное может представлять собой метилмеркаптан.

После стадии 2) дистилляции потока (А) получают газообразный дистиллят (В). Этот дистиллят (В) соответствует, в частности, азеотропной смеси, предпочтительно гетероазеотропу, в частности, в условиях стадии 2) дистилляции по давлению и/или температуре.

Таким образом, дистилляция на стадии 2) позволяет, в частности, образовать азеотропную смесь (то есть является азеотропной дистилляцией). После извлечения и конденсации в жидкое состояние (конденсат (С)), она находится в двухфазной форме, две фазы которой можно легко разделить, в частности, декантацией.

Стадия 4) конденсации дистиллята (В) может быть реализована любым классическим методом. Конденсацию можно провести в конденсаторе, отдельном от дистилляционной колонны, или который может быть встроен в указанную колонну. В таком случае получают конденсат (С) в жидком состоянии, предпочтительно содержащий две фазы, одна из которых является водной, а другая органической (и содержащей метилмеркаптан). На стадии 4) конденсации температура может составлять от 20°C до

50°C и/или абсолютное давление может составлять от 5 до 15 бар.

Дистиллят (В) и конденсат (С) предпочтительно имеют одинаковый состав.

На стадии 5) разделения можно использовать любой известный способ. Наиболее предпочтительно использовать декантацию. На стадии разделения температура может составлять от 20°C до 50°C, и/или абсолютное давление может составлять от 5 до 15 бар.

На выходе стадии 5) получают две отдельные жидкие фазы:

- водную фазу (D) и
- органическую фазу (E), содержащую метилмеркаптан.

В одном варианте осуществления водная фаза (D) содержит:

- воду,
- $H_2S$ , предпочтительно в следовых количествах,
- возможно, метилмеркаптан, предпочтительно в следовых количествах, и
- возможно, серосодержащие побочные продукты, предпочтительно в следовых количествах.

$H_2S$  и возможные метилмеркаптан и серосодержащие побочные продукты можно отделить от указанной водной фазы. Отделение можно провести любым известным способом, предпочтительно путем отпарки, которая может представлять собой термическую отпарку или отпарку инертным газом (например, путем увлечения азотом, метаном,  $CO_2$ ). В таком случае эта газообразная фаза образует сброс, называемый ниже сбросом E3.

В одном варианте осуществления сброс E3 сжигается, и/или водную фазу (D) можно отвести в сеть сточных вод.

В другом варианте осуществления сброс E3 можно направить в колонну адсорбции метанолом, чтобы извлечь содержащиеся в нем серосодержащие соединения, такие как  $H_2S$  и/или метилмеркаптан, путем экстракции газ (сброс) жидкостью (метанол).

В одном варианте осуществления органическую фазу (E) извлекают на выходе стадии 5), если стадия 6) дефлегмации не проводится.

В другом варианте осуществления всю или часть органической фазы (E) используют в качестве флегмы дистилляционной колонны (1).

На стадии 6) флегмовое число может составлять от 0 до 0,99, предпочтительно от 0 до 0,60. Под "флегмовым числом" понимается весовое отношение [органическая фаза (E)/поток (A)].

Таким образом, способ согласно изобретению позволяет получить высушенный метилмеркаптан, какой определен выше.

Способ согласно изобретению может быть реализован в непрерывном или периодическом режиме, предпочтительно в непрерывном.

На стадиях 1) - 7) способа абсолютное давление может составлять от 0,05 до 75 бар, предпочтительно от 1 до 30 бар, более предпочтительно от 5 до 15 бар, например, примерно 10, 11, 12, 13, 14 или 15 бар.

Метанол, предпочтительно в следовых количествах, может содержаться в потоке

(A), и/или дистилляте (B), и/или конденсате (C), и/или водной фазе (D), и/или потоке (F).

В одном варианте осуществления поток (A) подключен к установке по производству метилмеркаптана из метанола и сероводорода.

В одном варианте осуществления поток (A) подключен к установке по производству метилмеркаптана из по меньшей мере одного оксида углерода, водорода и сероводорода и/или серы.

Настоящее изобретение относится также к применению азеотропной дистилляции для сушки метилмеркаптана. В частности, указанная азеотропная дистилляция соответствует дистилляции, описанной для стадии 2) способа сушки согласно изобретению.

Настоящее изобретение относится также к высушенному метилмеркаптану, как он определен выше.

#### **Способ получения метилмеркаптана из метанола**

Настоящее изобретение относится также к способу получения метилмеркаптана, включающему следующие стадии:

а) реакция метанола с сероводородом для образования потока (M), предпочтительно в газообразном состоянии, содержащего метилмеркаптан, воду, возможно, непрореагировавший  $H_2S$  и серосодержащие побочные продукты;

б) факультативно, конденсация указанного потока (M);

с) факультативно, выполнение по меньшей мере одного этапа очистки указанного потока (M), чтобы получить поток, обогащенный метилмеркаптаном, и

д) сушка потока, полученного на стадии а), б) или с), способом сушки, какой описан выше.

Предпочтительно, на стадии с) указанный, по меньшей мере один, этап очистки соответствует по меньшей мере одному этапу разделения фаз, предпочтительно декантацией, и/или по меньшей мере одному этапу дистилляции.

Стадия с) может соответствовать, в частности, одному или нескольким этапам разделения фаз, например, одному или двум этапам декантации, и/или одному или нескольким этапам дистилляции, например, одному или двум этапам дистилляции.

В частности, после стадии с) получают поток, обогащенный метилмеркаптаном и содержащий воду.

Предпочтительно, стадия с) позволяет за счет одного или нескольких этапов очистки удалить из потока (M) сероводород, серосодержащие побочные продукты и большую часть воды. Предпочтительно, в результате стадии с) из потока (M) удаляется не менее 50 вес.% воды, например, не менее 70 вес.%, даже не менее 90 вес.% воды. На выходе стадии с) могут оставаться  $H_2S$  и серосодержащие побочные продукты в следовых количествах.

Таким образом, указанный способ может включать следующие стадии:

а) реакция метанола с сероводородом с образованием потока (M), содержащего метилмеркаптан, воду, непрореагировавший  $H_2S$  и серосодержащие побочные продукты;



b) факультативно, конденсация указанного потока (M);

c1) разделение, предпочтительно путем декантации, потока (M) на:

- газообразный поток (N), содержащий непрореагировавший сероводород,
- водный поток (O) и

- поток (P), содержащий метилмеркаптан, воду, непрореагировавший сероводород и серосодержащие побочные продукты;

c2) дистилляция потока (P), чтобы получить:

- поток (R), содержащий сероводород, предпочтительно в голове колонны, и
- поток (S), содержащий метилмеркаптан, воду и серосодержащие побочные продукты, предпочтительно внизу колонны;

c3) дистилляция потока (S), чтобы получить:

- поток (T), содержащий метилмеркаптан и воду, предпочтительно в голове колонны, и
- поток (U), содержащий серосодержащие побочные продукты, предпочтительно внизу колонны;

c4) факультативно, разделение потока (T) на метилмеркаптан и воду, предпочтительно путем декантации, чтобы получить:

- поток (V), содержащий метилмеркаптан и воду, и
- поток (W), содержащий воду;

d) сушка потока (T) или (V) способом сушки согласно изобретению.

Таким образом, стадии c1 - c4 представляют собой стадии очистки для получения потоков, все более богатых метилмеркаптаном.

Указанные потоки (M), и/или (P), и/или (S), и/или (T), и/или (V) могут (необязательно) содержать непрореагировавший метанол, предпочтительно в следовых количествах.

#### Стадия а) - Реакция

На стадии а) проводят реакцию метанола с сероводородом с образованием потока (M), содержащего метилмеркаптан, воду, возможно, непрореагировавший  $H_2S$  и, возможно, серосодержащие побочные продукты.

Перед стадией а) можно приготовить газообразный поток реагентов  $H_2S$  и метанола следующим образом.

Жидкий метанол вводят в газообразный  $H_2S$ . Это введение позволяет частично или полностью испарить метанол. Затем смесь  $H_2S$  и метанола при необходимости можно испарить полностью, чтобы получить полностью газообразный поток.

Таким образом, в реактор вводят газообразный поток  $H_2S$  и метанола, предпочтительно приготовленный вышеописанным способом, или вводят отдельно метанол и  $H_2S$ , каждый в газообразном виде.

Указанный реактор может быть изотермическим или адиабатическим, пластинчатым, многотрубным или с неподвижным слоем. Предпочтительно выбирать адиабатический реактор.

Температура реакции может составлять от 200°C до 500°C, предпочтительно от 200°C до 400°C. Предпочтительно, температура реакции составляет от 200°C до 360°C. Выше этой температуры катализатор может физически повреждаться (в частности, в результате спекания и закоксовывания).

Абсолютное давление может составлять от 1 до 40 бар.

Мольное отношение  $H_2S$ /метанол может составлять от 1 до 50, предпочтительно от 1 до 25.  $H_2S$  предпочтительно находится в избытке к метанолу.

Реактор может содержать катализатор реакции образования метилмеркаптана, предпочтительно в газовой фазе. Из катализаторов, подходящих для использования, можно назвать:

- катализаторы на основе оксида алюминия;
- диоксид тория  $ThO_2$ , предпочтительно осажденный на силикатную подложку;
- катализаторы на основе сульфида кадмия, предпочтительно на алюмооксидной подложке;
- катализаторы на основе следующих оксидов:  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  рутил (R) и анатаз (A),  $CeO_2$  и  $\gamma-Al_2O_3$ ;
- катализаторы на основе оксидов металлов, предпочтительно легированные щелочными металлами (Li, Na, K, Rb, Cs) и, возможно, нанесенные на  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  или  $Nb_2O_5$ ;
- катализаторы на основе карбонатов щелочных металлов;
- катализаторы на основе солей щелочных металлов с определенными кислотами переходных металлов (Cr, Mo, W, Ni), полученные пропиткой гамма-оксида алюминия или других оксидов металлов;
- вольфрамат калия на оксиде алюминия  $K_2WO_4/Al_2O_3$ .

В результате получают поток (M), содержащий метилмеркаптан, воду, возможно, непрореагировавший  $H_2S$  и серосодержащие побочные продукты.

#### Стадия b) - Конденсация

Поток (M), полученный на стадии а), факультативно можно сконденсировать с использованием любой обычной технологии, предпочтительно с использованием одного или нескольких конденсаторов или экономайзеров. При конденсации поток (M) охлаждают, в частности, до как можно более низкой температуры, чтобы максимально удалить воду, но его необходимо поддерживать при температуре строго выше 16°C, чтобы не допустить образования твердых гидратов метилмеркаптана. Предпочтительно, поток (M) конденсируют при температуре от 20°C до 70°C, например, от 30°C до 60°C.

#### Стадия c) - Очистка

Предпочтительно, на стадии c) указанный, по меньшей мере один этап очистки соответствует по меньшей мере одному этапу разделения фаз, предпочтительно путем декантации, и/или по меньшей мере одному этапу дистилляции. В частности, стадия c) может соответствовать одному или нескольким этапам разделения фаз, например, одному или двум этапам декантации, и/или одному или нескольким этапам дистилляции,

например, одному или двум этапам дистилляции.

Предпочтительно, стадия с) позволяет за счет одного или нескольких этапов очистки удалить из потока (M) непрореагировавший  $H_2S$ , и/или серосодержащие побочные продукты, и/или воду. В частности, после стадии с) получают поток, обогащенный метилмеркаптаном.

Стадия с) очистки может быть реализована любым классическим методом, в частности, с соответствии с описываемыми ниже стадиями с1) - с4).

#### *Стадия с1 - Разделение*

На стадии с1) разделения, предпочтительно путем декантации, получают:

- газообразный поток (N), содержащий непрореагировавший сероводород,
- водный поток (O) и
- поток (P), содержащий метилмеркаптан, воду, непрореагировавший сероводород и серосодержащие побочные продукты.

Предпочтительно, поток (M) разделяют при температуре от  $20^{\circ}C$  до  $70^{\circ}C$ , предпочтительно от  $30^{\circ}C$  до  $60^{\circ}C$ . Абсолютное давление может составлять от 1 до 40 бар.

Полученный поток (P) может, в частности, находиться в газообразном состоянии или в жидком состоянии. Когда поток (P) находится в газообразном состоянии, потоки (N) и (P) могут быть объединены.

В частности, водный поток (O), предпочтительно в жидком состоянии, содержит по меньшей мере 50 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 70 вес.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 вес.% воды, от полного веса воды, присутствующей в потоке (M). Водный поток (O) можно затем направить в дегазатор. Дегазированный водный поток можно затем направить на очистку сточных вод.

Газообразный поток (N) можно вернуть в подачу реактора на стадии а). В этом случае поток (N) продувают, чтобы избежать накопления инертных материалов и/или примесей в этом контуре рециркуляции. В качестве инертных газов или примесей можно назвать, например, метан, CO,  $CO_2$ ,  $H_2$  и  $N_2$ . Газообразный поток, полученный в результате этой продувки, называется сбросом E1. Когда потоки (N) и (P) объединяют, можно выполнить тот же тип продувки для получения газового потока, называемого сбросом E1'.

В одном варианте осуществления сбросы E1 или E1' направляют на сжигание.

В другом варианте осуществления сбросы E1 или E1' можно направить в колонну адсорбции метанолом, чтобы извлечь содержащиеся в них сернистые соединения, такие как  $H_2S$  и/или метилмеркаптан, путем экстракции газа (сброс) жидкостью (метанол).

#### *Стадия с2 - Удаление $H_2S$ путем дистилляции*

Затем выполняют дистилляцию потока (P) с целью получить:

- поток (R), содержащий сероводород, предпочтительно в голове колонны, и
- поток (S), содержащий метилмеркаптан, воду и серосодержащие побочные продукты, предпочтительно внизу колонны.

Во время дистилляции абсолютное давление может составлять от 1 до 40 бар и/или

температура может составлять от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $+60^{\circ}\text{C}$  в голове колонны и от  $+20^{\circ}\text{C}$  до  $+200^{\circ}\text{C}$  внизу колонны.

Поток (R), содержащий  $\text{H}_2\text{S}$ , можно извлечь в голове колонны и, факультативно, вернуть в подачу реактора на стадии а).

В частности, указанная дистилляция на стадии с2) позволяет удалить  $\text{H}_2\text{S}$ , оставшийся в потоке (P) (подразумевается, что в потоке (S) могут оставаться следы  $\text{H}_2\text{S}$ ).

*Стадия с3 - Удаление серосодержащих побочных продуктов путем дистилляции*

Проводят дистилляцию потока (S) с целью получить:

- поток (T), содержащий метилмеркаптан и воду, предпочтительно в голове колонны, и

- поток (U), содержащий серосодержащие побочные продукты, предпочтительно внизу колонны.

Во время дистилляции абсолютное давление может составлять от 1 до 40 бар абс. и/или температура может составлять от  $+20^{\circ}\text{C}$  до  $+100^{\circ}\text{C}$  в голове колонны и от  $+40^{\circ}\text{C}$  до  $+200^{\circ}\text{C}$  внизу колонны.

В частности, указанная дистилляция на стадии с3) позволяет удалить серосодержащие побочные продукты, оставшиеся в потоке (S) (подразумевается, что в потоке (T) могут оставаться следы серосодержащих побочных продуктов).

*Стадия с4 - Разделение метилмеркаптана и воды*

Перед стадией с4) поток (T) можно охладить до как можно более низкой температуры, чтобы максимально удалить воду, но его необходимо поддерживать при температуре строго выше  $16^{\circ}\text{C}$ , чтобы не допустить образования твердых гидратов метилмеркаптана. Предпочтительно, поток (T) охлаждают до температуры от  $20^{\circ}\text{C}$  до  $70^{\circ}\text{C}$ , например, от  $30^{\circ}\text{C}$  до  $60^{\circ}\text{C}$ .

Это охлаждение позволяет максимально удалить воду на стадии с4) при поддержании температуры строго выше  $16^{\circ}\text{C}$ , чтобы предотвратить образование твердых гидратов метилмеркаптана.

Затем можно осуществить разделение метилмеркаптана и остаточной воды, предпочтительно путем декантации, чтобы получить:

- поток (V), содержащий метилмеркаптан и воду, предпочтительно в жидком состоянии,

- поток (W), содержащий воду, предпочтительно в жидком состоянии.

В частности, на стадии с4) поток (W) содержит не менее 50 вес.%, предпочтительно не менее 70 вес.%, более предпочтительно не менее 90 вес.% воды, от полного веса воды, присутствующей в потоке (T).

Поток (T) или поток (V) соответствует, в частности, определенному выше потоку (A).

Полученный поток (V) или поток (T) можно затем высушить способом сушки согласно изобретению.

На стадии разделения с4) можно извлечь газовую фазу, отделенную таким

способом от потоков (W) и (V), которые оба находятся в жидком состоянии. Назовем этот газообразный поток сбросом E2.

В одном варианте осуществления сброс E2 сжигают.

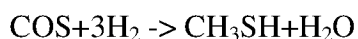
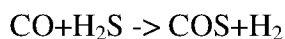
В другом варианте осуществления сброс E2 можно направить в колонну абсорбции метанолом, чтобы извлечь содержащиеся в нем сернистые соединения, такие как  $\text{H}_2\text{S}$  и/или метилмеркаптан, путем экстракции газа (сброс) жидкостью (метанол).

### **Способ получения метилмеркаптана из оксидов углерода**

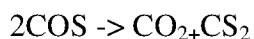
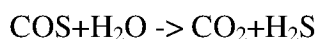
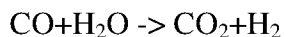
Способ получения метилмеркаптан из оксидов углерода реализуют, исходя из по меньшей мере одного оксида углерода, водорода и сероводорода и/или серы. Оксид углерода выбирается из монооксида углерода (CO) и диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ). Предпочтительно, оксид углерода является монооксидом углерода (CO).

Таким образом, указанный способ предпочтительно осуществляют с использованием смеси монооксида углерода, водорода и сероводорода. Основным побочным продуктом этого синтеза является диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ).

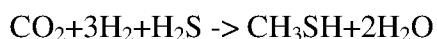
Карбонилсульфид (COS) считается промежуточным продуктом реакции, который приводит к метилмеркаптану после гидрирования в соответствии со следующими реакциями:



Что касается  $\text{CO}_2$ , он образуется в результате нескольких побочных реакций, таких как:



Полученный диоксид углерода факультативно можно вернуть в цикл, также для получения метилмеркаптана в соответствии со следующим уравнением:



Такой способ получения метилмеркаптана подробно описан, например, в заявках EP 0171312 или WO 08/125452.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения метилмеркаптана, включающему следующие стадии:

a-ox) реакция, предпочтительно в газообразном состоянии, по меньшей мере одного оксида углерода,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и/или серы в присутствии по меньшей мере одного катализатора с образованием потока (J), предпочтительно в газообразном состоянии, содержащего метилмеркаптан, воду и, возможно, указанный, по меньшей мере один, оксид углерода,  $\text{H}_2$ , непрореагировавший  $\text{H}_2\text{S}$  и карбонилсульфид (COS);

b-ox) факультативно, конденсация указанного потока (J);

c-ox) факультативно, по меньшей мере один этап очистки указанного потока (J), чтобы получить поток, обогащенный метилмеркаптаном, и

d-ox) сушка потока, полученного на стадии a-ox), b-ox) или c-ox), способом сушки,

какой определен выше.

Когда в качестве оксида углерода используется CO, поток (J) может включать непрореагировавший CO и CO<sub>2</sub>, образовавшийся на стадии а-ох).

В частности, указанный способ получения метилмеркаптана включает следующие стадии:

а-ох) реакция, предпочтительно в газообразном состоянии, по меньшей мере одного оксида углерода, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и/или серы в присутствии по меньшей мере одного катализатора с образованием потока (J), предпочтительно в газообразном состоянии, содержащего метилмеркаптан, воду и указанный, по меньшей мере один, оксид углерода, H<sub>2</sub>, непрореагировавший H<sub>2</sub>S и карбонилсульфид (COS);

б-ох) конденсация указанного потока (J);

с1-ох) выделение, предпочтительно декантацией, из жидкого потока (J):

- жидкой органической фазы (K), содержащей метилмеркаптан и воду, и

- жидкой водной фазы (L);

с2-ох) факультативно, отделение неконденсирующихся соединений, чтобы получить поток (J'), предпочтительно в газообразном состоянии, причем указанное отделение можно проводить одновременно со стадией б-ох или стадией с1-ох);

д-ох) сушка потока (K) способом сушки, какой определен выше; и

е-ох) факультативно, возвращение потока (J') на стадию а-ох).

Таким образом, стадии с1-ох и с2-ох представляют собой, в частности, стадии очистки для получения потоков, которые все больше обогащаются метилмеркаптаном.

В одном варианте осуществления поток (J) или поток (K) соответствует потоку (A) согласно изобретению.

#### Стадия а-ох) - Реакция

Реакционная стадия а) хорошо известна. В частности, стадия а-ох) проводится при температуре от 200°C до 500°C, предпочтительно от 200°C до 400°C. В частности, стадия а-ох) проводится при абсолютном давлении от 1 до 100 бар, предпочтительно от 3 до 30 бар.

Предпочтительно, на стадии а-ох) мольное соотношение (оксид углерода)/S/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> составляет от 1/0/0,05/0,05 до 1/20/40/100, Предпочтительно оно составляет от 1/0/0,5/1 до 1/0/10/20. В частности, оно равно 1/0/1/2.

Предпочтительно, на стадии а-ох) в отсутствие серы соотношение CO/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S составляет от 1/0,05/0,05 до 1/40/100, Предпочтительно оно лежит в интервале от 1/0,5/1 до 1/10/20. В частности, оно равно 1/2/1.

Стадию а-ох) можно проводить на одном или нескольких каталитических слоях, предпочтительно неподвижных. Ее можно реализовать в реакторе, содержащем одну или несколько реакционных зон, при этом реагенты можно подавать между разными зонами. Таким образом, реагенты, предпочтительно H<sub>2</sub> и/или H<sub>2</sub>S, можно вводить по отдельности в различные каталитические слои или реакционные зоны.

Указанный, по меньшей мере один, катализатор, использующийся на стадии а-ох),

известен и может выбираться, в частности, из следующих:

- катализаторы на основе молибдена и калия на подложке из оксида циркония, такие, как  $K_2MoO_4/ZrO_2$ , как описано в документе WO 2019/122072.

Эти катализаторы были испытаны при температуре 320°C и давлении 10 бар при соотношении  $CO/H_2/H_2S$  равном 1/2/1.

- катализаторы на основе молибдена и калия типа Mo-S-K и/или Mo-O-K на подложке из гидроксипатита, такие как  $K_2MoS_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  или  $K_2MoO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , как описано в документе WO 2014/154885. Эти катализаторы испытывались при температуре 280°C и давлении 10 бар с использованием соотношения  $CO/H_2/H_2S$ , равного 1/2/1.

- катализаторы, описанные в патентной заявке US 2010/0286448, состоящие из пористой подложки, такой как  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ , алюмосиликаты, цеолиты и углеродные нанотрубки, на которую электролитически осажден металл. Затем эту подложку пропитывают  $K_2MoO_4$ , а также другим оксидом металла, выполняющим функцию промотора.

- катализаторы на основе Mo и K (в частности,  $K_2MoO_4$ ), промотированные  $TeO_2$  и нанесенные на подложку, такие как  $K_2MoO_4/TeO_2/SiO_2$ , описанные в документе US 2010/094059.

Катализатор  $K_2MoO_4/TeO_2/SiO_2$  испытывался при температуре 300°C и давлении 2 бар с использованием соотношения  $CO/H_2/H_2S$ , равного 1/1/2, и при объемной часовой скорости 2000 ч<sup>-1</sup>.

- В международной заявке WO 2005/040082 описано несколько катализаторов, в частности, катализатор, содержащий активный компонент на основе Mo-O-K, активный промотор и, возможно, подложку. Примерами таких катализаторов являются  $K_2MoO_4/Fe_2O_3/NiO$  или же  $K_2MoO_4/CoO/CeO_2/SiO_2$ , каждый нанесенный на оксид кремния. Эти катализаторы испытывались при температуре 320°C и давлении 7 бар, при соотношении  $CO/H_2/H_2S$ , равном 1/1/2, и объемной часовой скорости 3000 ч<sup>-1</sup>.

#### Стадия b-ox) - Конденсация

Для этой операции можно использовать любой тип конденсатора, например пластинчатый или трубчатый теплообменник. Предпочтительным является конденсатор с разделенными средами, то есть без контакта между конденсируемыми газами и текучим хладагентом. Хладагент может быть жидким или газообразным, таким как воздух, вода, солевой раствор, аммиак, фреоны, масла и т. д.

Температура конденсации может составлять от 20°C до 70°C, предпочтительно от 30°C до 60°C. Абсолютное давление может составлять от 1 бара до 100 бар. Цель состоит в том, чтобы сконденсировать максимум метилмеркаптана и воды по сравнению с неконденсируемыми соединениями (такими как  $CO/COS/CO_2/H_2/H_2S$ ), что позволит легко разделить жидкую и газообразную фазы.

#### Стадия c-ox) - Очистка

*Стадия c1-ox) - Отделение воды*

Стадию отделения с1-ох) можно реализовать любым обычным способом, в частности, путем декантации. Предпочтительно, поток (J) находится в жидком состоянии. Таким образом, из потока (J) выделяют, предпочтительно путем декантации:

- органическую фазу (K), содержащую метилмеркаптан и воду, и
- водную фазу (L).

В частности, на стадии с1-ох) водная фаза (L) содержит по меньшей мере 50 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 70 вес.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 вес.% воды, от полного веса воды, присутствующей в потоке (J).

*Стадия с2-ох - Отделение неконденсирующихся соединений:*

Под неконденсирующимися соединениями понимают, в частности, соединения, остающиеся в газообразном состоянии при температурах и давлениях указанного процесса получения, в частности, после стадии b-ох) конденсации. В качестве неконденсирующихся соединений можно назвать, в частности, оксид углерода (CO и/или CO<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, карбонилсульфид (COS), метан и любое другое неконденсирующееся инертное соединение, получаемое или вводимое в ходе указанного процесса.

Отделение можно проводить любым традиционным способом. В частности, получают поток (J') в газообразном состоянии, содержащий неконденсирующиеся соединения, такие как оксид углерода (CO и/или CO<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, карбонилсульфид (COS), метан и любое другое неконденсирующееся инертное соединение, получаемое или вводимое в ходе указанного процесса.

В одном варианте осуществления, поток (J') можно вернуть на стадию a-ох), предпочтительно напрямую (без этапа промежуточной очистки). В другом варианте осуществления поток (J') можно частично сбросить. Если его не возвращают в цикл, его можно направить на установку по сжиганию отходов или любую другую установку по очистке газа.

В частности, независимо от того, применяется ли способ получения метилмеркаптана из метанола или оксида(ов) углерода, каждый из этих способов перед сушкой может включать по меньшей мере один этап очистки, как определено выше, который представляет собой этап разделения воды и метилмеркаптана, предпочтительно путем декантации (например, стадия с1 и/или с4 и с1-ох, соответственно).

В частности, такой этап позволяет отделить воду из метилмеркаптана, чтобы получить метилмеркаптан с содержанием остаточной воды, то есть получить метилмеркаптан с содержанием воды, которое зависит от растворимости воды в метилмеркаптани при температуре отделения. Обычно это содержание составляет от 0,15 вес.%, предпочтительно строго больше 0,15 вес.%, и до 30 вес.% воды от общего веса метилмеркаптана и воды, например, от 0,15% до 10%. Предпочтительно оно составляет от 0,15%, предпочтительно строго больше 0,15 вес.%, и до 5 вес.% воды от общего веса метилмеркаптана и воды. Например, оно составляет от 0,15 вес.%, предпочтительно строго больше 0,15 вес.% и до 2 вес.%, например, от 0,15% до 1,5% или от 0,15% до 1% воды, от общего веса метилмеркаптана и воды.



В результате этого этапа вышеописанный процесс сушки метилмеркаптана можно осуществить более эффективно и экономично, и количество воды перед сушкой будет снижено до минимума.

### **Описание фигур**

#### **Фигура 1:**

Фигура 1 иллюстрирует один вариант осуществления способа сушки согласно изобретению.

Поток (А) вводят в дистилляционную колонну (1). Поток (А) перегоняют в колонне (1). Дистиллят (В) извлекают в голове колонны в виде газа. Затем дистиллят (В) конденсируют в конденсаторе (2), где его собирают в виде двухфазной жидкости (конденсат (С)). Затем конденсат (С) декантируют в декантаторе (3), получая

- водную фазу (D) и
- органическую фазу (E).

Органическая фаза (E) служит затем флегмой для дистилляционной колонны (1).

Высушенный метилмеркаптан извлекают внизу колонны (1) (поток (F)).

#### **Фигура 2**

На фиг. 2 показан вариант осуществления способа получения метилмеркаптана метанольным путем.

Стадия а) реакции проводится в реакторе (I) с использованием метанола и  $H_2S$ .

Поток (M), выходящий из реактора (I), содержит  $MeSH$ , воду,  $H_2S$  и серосодержащие побочные продукты. Поток (M) конденсируют в конденсаторе (II). Затем его разделяют в декантаторе (III) на три потока:

- поток (N), содержащий  $H_2S$ ,
- поток (O), содержащий воду, и
- поток (P), содержащий  $MeSH$ , воду,  $H_2S$  и серосодержащие побочные продукты.

Поток (P) перегоняют в дистилляционной колонне (IV), чтобы удалить  $H_2S$  (поток (R) в голове колонны) и получить поток (S) внизу колонны, содержащий  $MeSH$ , воду и серосодержащие побочные продукты. Затем поток (S) перегоняют в дистилляционной колонне (V), чтобы получить поток (U) внизу колонны, содержащий серосодержащие побочные продукты, и поток (T) в голове колонны, содержащий  $MeSH$  и воду. Потом поток (T) разделяют в декантаторе (VI) на поток (V), содержащий  $MeSH$  и воду, и поток (W), содержащий воду.

#### **Фигура 3**

На фиг. 3 показан вариант осуществления способа получения метилмеркаптана с использованием оксида углерода.

Поток (H), содержащий  $CO$ , водород и  $H_2S$ , вводят в газообразном состоянии в реактор I-ох, чтобы извлечь на выходе поток (J), содержащий метилмеркаптан, воду и, возможно,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ , непрореагировавший  $H_2S$  и карбонилсульфид ( $COS$ ).

Поток (J) конденсируют, а затем разделяют в конденсаторе II-ох, получая поток (J) в жидком состоянии, обогащенный метилмеркаптаном, и поток (J') в газообразном

состоянии, содержащий CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, непрореагировавший H<sub>2</sub>S и карбонилсульфид (COS).

После этого поток (J') возвращают в реактор I-ох. Затем в декантаторе III-ох из потока (J) выделяют:

- органическую фазу (K), содержащую метилмеркаптан и воду, и
- водную фазу (L).

Затем проводится сушка потока (K) способом сушки согласно изобретению.

Следующие примеры позволяют проиллюстрировать настоящее изобретение, но никоим образом не ограничивают его.

### **Примеры**

#### **Пример 1: Сравнительный опыт с молекулярными ситами**

Непрерывная сушка на молекулярных ситах требует как минимум две сушилки, соединенные параллельно (вторая находится в режиме регенерации, когда первая находится в режиме адсорбции).

Используется адсорбционная колонна (сушилка), содержащая 1 кг молекулярного сита Siliporite RA (размер частиц 1/8 дюйма), расход метилмеркаптана, подлежащего осушке, составляет 1 кг/ч. Составы на входе и выходе этой сушилки следующие:

**Таблица 1**

	Вход	Выход
диметилсульфид (DMS - ppm)	153	550
вода (ppm)	3871	80
метилмеркаптан (MeSH - %)	99,38	99,89
метанол (MeOH - ppm)	1962	176
Всего (%)	99,98	99,97

При использовании молекулярных сит можно наблюдать, что количество диметилсульфида (DMS) после сушки увеличилось в три раза, а количество метанола снизилось почти в 10 раз. Действительно, метанол адсорбируется на молекулярных ситах, что приводит к значительному снижению водопоглощающей способности этих сит и, тем самым, к увеличению частоты циклов адсорбции/регенерации.

#### **Пример 2: Способ сушки согласно изобретению**

Этот способ сушки отвечает способу, описанному в связи с фиг. 1.

В дистилляционную колонну вводят поток подлежащего сушке MeSH, содержащий 99,77 вес.% MeSH (1000 кг/ч) и 0,23 вес.% воды (2,3 кг/ч) в расчета на общий вес MeSH и воды.

Колонна азеотропной дистилляции содержит 28 тарелок и отвечает следующим критериям:

- абсолютное давление при дистилляции 13 бар;
- перепад температуры от 90°C внизу до 70°C в голове колонны;
- флегмовое число 47%.

Дистиллят извлекается в верхней части колонны в виде газа. Он содержит 98,88

вес.% MeSH (467,4 кг/ч) и 1,12 вес.% воды (5,3 кг/ч) от общего веса MeSH и воды (472,7 кг/ч). Температура дистиллята составляет около 72°C при абсолютном давлении около 12 бар.

Затем дистиллят конденсируют в конденсаторе. Его состав остается неизменным, он извлекается в виде двухфазной жидкости при температуре около 40°C и абсолютном давлении около 12 бар. Затем конденсат декантируют в декантаторе, получая:

- водную фазу, содержащую 98,26 вес.% (2,26 кг/ч) воды и 1,74 вес.% MeSH (0,04 кг/ч) от общего веса водной фазы (2,3 кг/ч), и

- органическую фазу, содержащую 99,36 вес.% MeSH (467,5 кг/ч) и 0,64 вес.% воды (3 кг/ч) от общего веса MeSH и воды (470,5 кг/ч). Для обеих фаз температура составляет около 40°C при абсолютном давлении около 12 бар.

Высушенный MeSH извлекают внизу дистилляционной колонны, он содержит менее 10 весовых ppm воды от общего веса метилмеркаптана и воды.

Количества метанола и диметилсульфида на входе потока (А) остаются такими же, как в высушенном метилмеркаптани (около 0,04 кг/ч и 0,1 кг/ч, соответственно).

Таким образом, предлагаемый изобретением способ позволяет эффективно высушить метилмеркаптан без увеличения количества побочного продукта DMS. Кроме того, на процесс сушки не влияют следы метанола, и его можно реализовать в непрерывном режиме без ухудшения характеристик.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ сушки метилмеркаптана, включающий следующие стадии:
  - 1) введение потока (А), содержащего метилмеркаптан и воду, в дистилляционную колонну (1);
  - 2) дистилляция указанного потока (А) в указанной колонне (1);
  - 3) извлечение дистиллята (В) в газообразном состоянии, предпочтительно в голове колонны;
  - 4) конденсация дистиллята (В), предпочтительно в конденсаторе (2), с получением конденсата (С) в жидком состоянии;
  - 5) разделение, предпочтительно с использованием декантатора (3), указанного конденсата (С) с получением двух отдельных жидких фаз:
    - водной фазы (D) и
    - органической фазы (E), содержащей метилмеркаптан;
  - 6) факультативно, введение всей или части органической фазы (E) в дистилляционную колонну (1) в качестве флегмы и
  - 7) извлечение потока (F), содержащего высушенный метилмеркаптан, предпочтительно внизу колонны (1).
2. Способ сушки по п. 1, причем дистилляция на стадии 2) проводится при абсолютном давлении между 0,05 и 75 бар, предпочтительно между 1 и 30 бар, более предпочтительно между 5 и 15 бар.
3. Способ сушки по п. 1 или 2, причем дистилляция на стадии 2) проводится при температуре между 20°C и 200°C, предпочтительно между 60°C и 100°C, более предпочтительно между 65°C и 95°C.
4. Способ сушки по любому из предыдущих пунктов, причем дистилляция на стадии 2) является азеотропной дистилляцией.
5. Способ сушки по любому одному из предыдущих пунктов, причем поток (A) содержит по меньшей мере 90 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 95 вес.%, более предпочтительно по меньшей мере 98 вес.%, например, по меньшей мере 98,5 вес.% и даже по меньшей мере 99 вес.% метилмеркаптана, от общего веса метилмеркаптана и воды.
6. Способ сушки по любому одному из предыдущих пунктов, причем количество воды в потоке (F) составляет между 0 и 1500 ppm, предпочтительно между 0 и 1000 ppm, более предпочтительно между 40 и 800 ppm, от общего веса метилмеркаптана и воды.
7. Способ сушки по любому одному из предыдущих пунктов, причем когда проводится стадия б), флегмовое число составляет между 0 и 0,99, предпочтительно между 0 и 0,60.
8. Способ сушки по любому одному из предыдущих пунктов, причем поток (A) подключают к установке по производству метилмеркаптана из метанола и сероводорода.
9. Способ сушки по любому одному из предыдущих пунктов, причем поток (A) подключают к установке по производству метилмеркаптана из оксида углерода, водорода

(H<sub>2</sub>), сероводорода (H<sub>2</sub>S) и/или серы (S).

10. Способ получения метилмеркаптана, включающий следующие стадии:

а) реакция метанола с сероводородом для образования потока (М), предпочтительно в газообразном состоянии, содержащего метилмеркаптан, воду и, возможно, непрореагировавший H<sub>2</sub>S и серосодержащие побочные продукты;

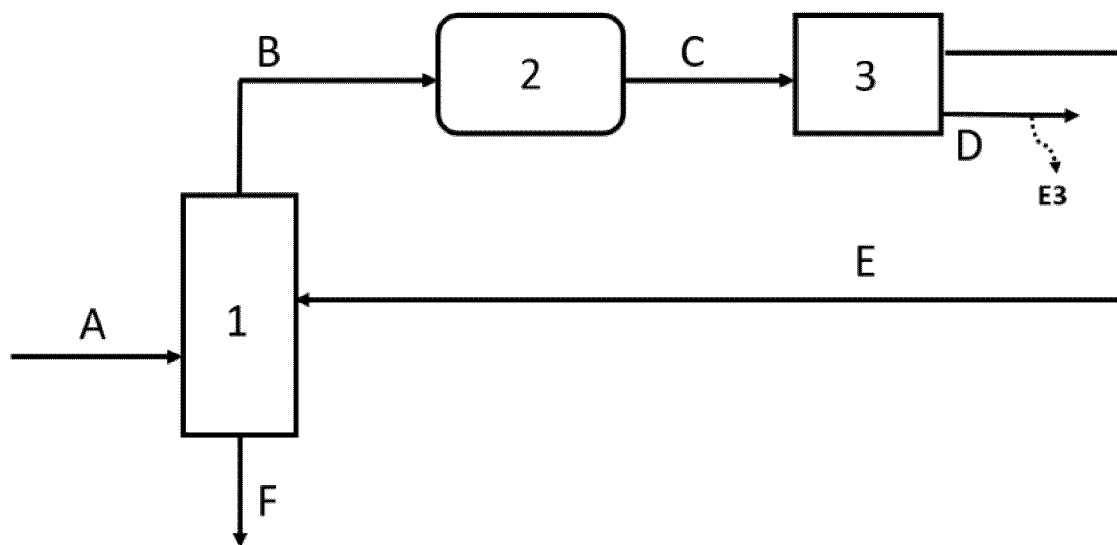
б) факультативно, конденсация указанного потока (М);

с) по меньшей мере один этап очистки указанного потока (М), чтобы получить поток, обогащенный метилмеркаптаном;

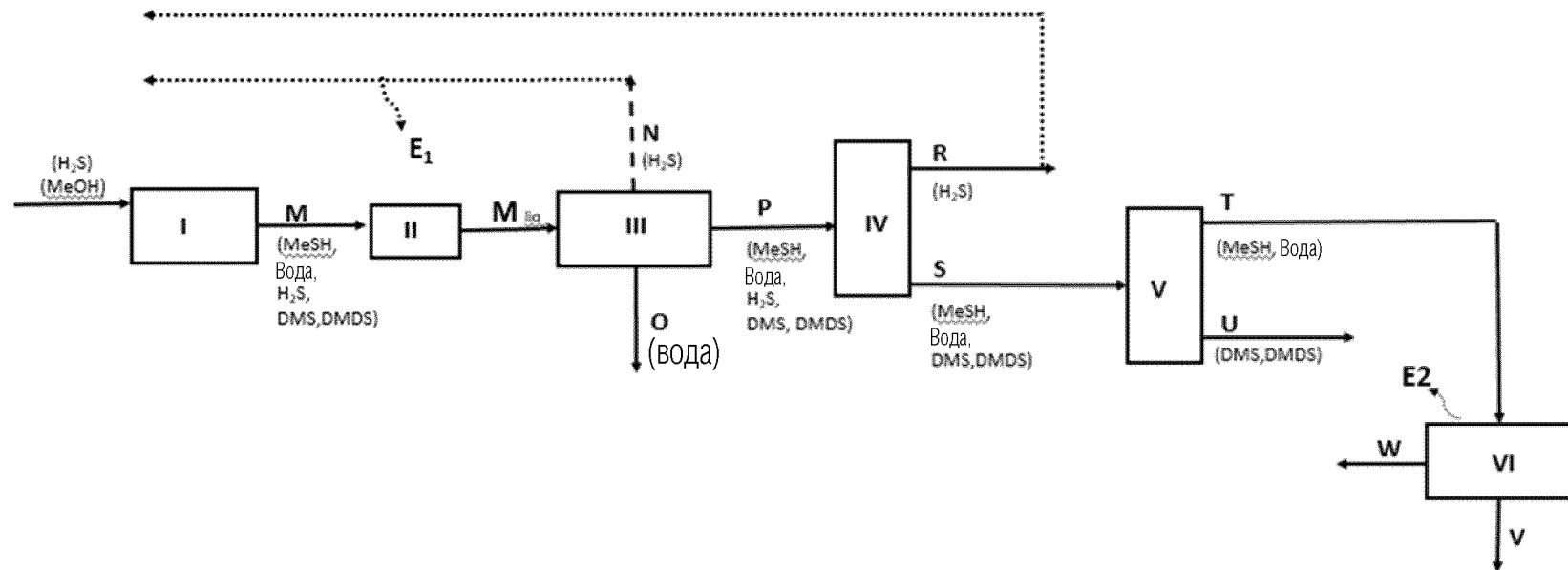
д) сушка потока, полученного на стадии с), способом сушки по любому одному из пунктов 1-7.

11. Применение азеотропной дистилляции для сушки метилмеркаптана.

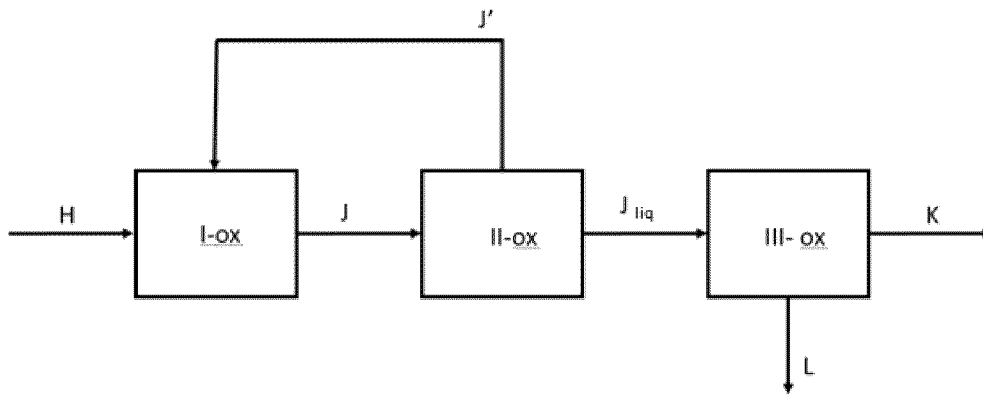
По доверенности



ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3